

⑤

Int. Cl. 3:

B 01 D 13/04

⑱ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

D 01 D 5/247

A 61 M 1/03

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 30 22 313 A 1

⑪

Offenlegungsschrift 30 22 313

⑫

Aktenzeichen:

P 30 22 313.3

⑬

Anmeldetag:

13. 6. 80

⑭

Offenlegungstag:

18. 12. 80

⑳

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒

14. 6. 79 Japan P 74962-79

⑤④

Bezeichnung:

Semipermeable Mehrfach-Hohlfaser, Verfahren zu deren Herstellung und dabei verwendbare Spindüse

⑦①

Anmelder:

Nippon Zeon Co., Ltd., Tokio

⑦④

Vertreter:

Mitscherlich, H., Dipl.-Ing.; Gunschmann, K., Dipl.-Ing.;
Körber, W., Dipl.-Ing. Dr.rer.nat.; Schmidt-Evers, J., Dipl.-Ing.;
Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦②

Erfinder:

Joh, Yasushi; Niina, Akihiko; Yokohama; Kaneko, Noriaki, Kamakura;
Saito, Tetsuo, Fujisawa; Kanagawa; Nagase, Toshio, Ibaragi;
Ichige, Noriyuki, Tokio; Ichikawa, Koji, Kawasaki;
Sonobe, Hisako, Fujisawa; Kanagawa (Japan)

DE 30 22 313 A 1

Dipl.-Ing. H. MITSCHERLICH
Dipl.-Ing. K. GUNSCHMANN
Dr. rer. nat. W. KÖRBER
Dipl.-Ing. J. SCHMIDT-EVERS
PATENTANWÄLTE

3022313
D-3000 MÜNCHEN 22
Steinsdorfstraße 10
☎ (089) * 29 66 84

13. Juni 1980

NIPPON ZEON CO. LTD
2-6-1 Marunouchi, Chiyoda-ku
Tokyo/Japan

Ansprüche:

1. Semipermeable Mehrfach-Hohlfaser,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Hohlfaser (1,3) mehrere getrennte Hohlabschnitte
(2) besitzt, die sich längs der Gesamtlänge der Hohl-
faser (1,3) erstrecken und jeweils ein Durchgangsloch
aufweisen.
2. Semipermeable Hohlfaser nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die mehreren Hohlabschnitte (2) in einer Hohlfaser
(1) vorgesehen sind.
3. Semipermeable Hohlfaser nach Anspruch 1, dadurch gekenn-
zeichnet, daß mehrere Hohlfaser-Einheiten (1), die
jeweils runden Querschnitt besitzen, über einen Verbin-
dungsabschnitt(1a) längs der Faserachsen einstückig mit-
einander verbunden sind.

030051/0945

ORIGINAL-INSPECTED

4. Semipermeable Hohlfaser nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß die mehreren Hohlfasern (1) mit jeweils rundem
Querschnitt direkt wirksam miteinander längs der Faser-
achsen verklebt bzw. verbunden sind.
5. Verfahren zum Herstellen einer semipermeablen Hohlfaser,
dadurch gekennzeichnet,
daß eine Lösung (21) einer Zusammensetzung hohen Molekular-
gewichtes, die in einem Lösungsmittel gelöst ist, durch
mehrere Ringschlitze (7) extrudiert wird ,und
daß die so extrudierten Fäden (3) in einem Zustand
zusammengefügt werden, in dem die Hohlfasern (1) wirk-
sam verbindbar sind.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet,
daß die extrudierten Fäden (3) in einem koagulierenden
Bad zusammengefügt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet,
daß die extrudierten Fäden (3) in einem hydrolysierenden
Bad (23) zusammengefügt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet,
daß die extrudierten Fäden (3) in einem plastifizieren-
den Bad zusammengefügt werden.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5-8,
dadurch gekennzeichnet,
daß mehrere Hohlfasern (1) während und/oder nach deren
Zusammenfügen mit einem Lösungsmittel oder einem Quell-
mittel für die Zusammensetzung hohen Molekulargewichtes,
die bei der Faserbildung verwendet ist, in Berührung ge-
bracht werden.
10. Spinn Düse zum Herstellen der semipermeablen Hohlfaser,

030051/0945

dadurch gekennzeichnet,
daß die Spinndüse mehrere voneinander unabhängige Öffnungen (5) zur Injektion einer ersten Flüssigkeit (20) und eine entsprechende Anzahl von Ringschlitzen (7) aufweist, die die einzelnen Öffnungen (5) umgeben, wobei die Ringschlitze (7) miteinander verbunden sind zur Bildung eines kontinuierlichen Schlitzes (9) zur Extrusion eines faserbildenden Materials (21).

11. Spinndüse nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Öffnungen (5) zur Injektion der ersten Flüssigkeit (20) symmetrisch oder in einer Reihe angeordnet sind, und daß mindestens ein schlitzförmiger Durchtritt (9) in dem einen oder den mehreren Räumen zwischen den Öffnungen (5) vorgesehen ist zur Verbindung der Ringschlitze (7) zur Extrusion der zweiten Flüssigkeit bzw. des faserbildenden Materials (21).
12. Spinndüse nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der mindestens eine schlitzförmige Durchtritt (9) mittig vergrößert ist (Fig. 10,11).

Dipl.-Ing. H. MITSCHERLICH
Dipl.-Ing. K. GUNSCHMANN
Dr. rer. nat. W. KÖRBER
Dipl.-Ing. J. SCHMIDT-EVERS
PATENTANWÄLTE

3022313
D-6000 MÜNCHEN 22
Steinsdorfstraße 10
☎ (089) * 29 66 84

4.
13. Juni 1980

NIPPON ZEON CO.LTD
2-6-1 Marunouchi, Chiyoda-ku
Tokyo/Japan

Semipermeable Mehrfach-Hohlfaser, Verfahren zu deren Herstellung und dabei verwendbare Spinndüse

Die Erfindung betrifft eine semipermeable (halbdurchlässige) Hohlfaser, und insbesondere eine Mehrfach-Hohlfaser mit selektiver Permeabilität, ein Verfahren zu deren Herstellung und eine bei einem solchen Verfahren verwendbare Spinndüse.

Ein Hohlfaser-Blutdialysator (Dialysegerät) wurde bereits als künstliche Niere entwickelt und wird zunehmend bei der Therapie nierenkranker Patienten verwendet. Mit fortschreitender Therapie wird jedoch ein höherer Wirkungsgrad der Hohlfaser von den betroffenen Parteien auf dem Gebiet der Medizin gesucht. Selbst wenn eine wirksame künstliche Niere mit Hohlfaser verwendet wird, ist es für den Patienten erforderlich, die Haemodialyse (Blutdialyse) mehrmals in der Woche durchzuführen, und zwar derzeit sieben bis acht Stunden durchschnittlich. Zur Verringerung der Last für den Patienten ist daher eine Kurzzeit-Haemodialyse dringend erwünscht. Weiter ist nicht zu übersehen, daß Haemodialyse-Patienten eine höhere Sterblichkeit als allgemein gesunde

030051/0945

Personen besitzen. Daher wird die oben erwähnte Dringlichkeit noch stärker. Die Ansammlung sogenannter mittlerer Moleküle, deren Molekulargewicht in einem Bereich zwischen 1.000 und 5.000 angenommen wird, wird derzeit als am meisten verdächtig angesehen. Es ist also wesentlich, den Wirkungsgrad von Hohlfasern bezüglich der Beseitigung dieser mittleren Moleküle zu verbessern. Unter der Berücksichtigung, daß das Blutvolumen außerhalb des Körpers während der Therapie eine wesentliche körperliche Belastung für den Patienten darstellt, ist es notwendig, sowohl das Mitnahmevolumen der künstlichen Niere als auch das Blutvolumen außerhalb des Körpers zu verringern. Zur Erfüllung dieser Forderungen muß es als sehr erwünscht angesehen werden, wenn eine Hohlfaser-Membran in ihrer Wirksamkeit und ihrem Wirkungsgrad verbessert wird.

Die Hohlfaser-Membran, die für die Haemodialyse verwendet wird, ist im Allgemeinen lediglich 8-30 μ m dick und besitzt einen Außendurchmesser von 100 - 300 μ m. Daher können leicht mechanische Beschädigungen auftreten. Dies bedeutet, daß die Handhabung von Hohlfasern während des Zusammenbaus des Haemodialysators sehr sorgfältig und bedachtsam erfolgen muß. Selbst eine leichte mechanische Berührung kann die Hohlfaser beschädigen, was Ursache von Blutlecks bei der Verwendung des Haemodialysators sein kann. Die Handhabung der Hohlfaser erfordert daher außerordentliche Arbeit und Nervenanstrengung. Andererseits muß, um erhöhte Permeabilität zu erreichen, die Hohlfaser-Membran dünner sein. Die dünnere Membran wird, wenn keine mechanische Verstärkung erfolgt, viel leichter beschädigbar sein, selbst bei einem leichten mechanischen Kontakt.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, eine semipermeable Mehrfach-Hohlfaser anzugeben, die sich ^{durch} hohe Permeabilität und verbesserte mechanische Festigkeit auszeichnet und daher leichte Handhabung ermöglicht.

Es ist weiter Aufgabe der Erfindung, ein wirksames Verfahren zum Spinnen einer Mehrfach-Hohlfaser mit den vorerwähnten hervorragenden Eigenschaften anzugeben.

Es ist weiter Aufgabe der Erfindung, eine Spinndüse anzugeben, die zum Spinnen solcher Hohlfasern geeignet ist.

Die Mehrfach-Hohlfaser gemäß der Erfindung besitzt mehrere getrennte Hohlabschnitte, die sich längs der gesamten Achse der Faser erstrecken. Solche Mehrfach-Hohlfasern können mittels eines Verfahrens hergestellt werden, bei dem eine Lösung eines Polymers, das in einem Lösungsmittel gelöst ist, von mehreren ringförmigen Schlitzen einer Spinndüse extrudiert wird, die nebeneinander angeordnet sind, wobei die extrudierten Fäden zusammengefügt werden, um so eine einstückige Mehrfach-Hohlfaser zu erreichen. Bei dem obigen Verfahren kann der zweite Schritt des Zusammenfügens der extrudierten Hohlfasern dadurch beseitigt werden, daß eine Spinndüse verwendet wird, die mehrere unabhängige Öffnungen zur Injektion einer ersten Flüssigkeit (Kernflüssigkeit) und eine entsprechende Anzahl von einzelne Öffnungen umgebende Ringschlitzen aufweist, wobei diese Ringschlitze miteinander zur Bildung eines kontinuierlichen Schlitzes zur Extrusion einer zweiten Flüssigkeit (Spinnflüssigkeit) in Verbindung stehen.

Die Erfindung gibt also eine semipermeable Mehrfach-Hohlfaser stabilen Aufbaus an, die stabil gesponnen werden kann und gleichförmig nachbehandelt werden kann.

Die Erfindung gibt weiter eine semipermeable Mehrfach-Hohlfaser mit hervorragendem Wirkungsgrad bei der selektiven Trennung unterschiedlicher molekularer Arten an und besitzt einen Aufbau, bei der nahezu die gesamte Außenfläche der runden Wand jeder Hohlfaser wirksam mit einer außerhalb der Membran strömenden Flüssigkeit in Berührung gebracht wird.

030051/0945

Die Erfindung gibt weiter eine semipermeable Mehrfach-Hohlfaser an, die sich durch hervorragende Vergießungseigenschaften auszeichnet, wenn nämlich das Bündel der Hohlfasern mit einem Vergußmaterial vergossen wird, zur Bildung eines flüssigkeitsdichten Rohrbodens zur Befestigung deren beider Enden an einem Gehäuse des Haemodialysators zwecks Zusammenbau, kann das Vergußmaterial leicht zwischen die Fasern eindringen zur Bildung eines leckfreien Rohrbodens bzw. einer Rohrwand.

Die Erfindung gibt also eine semipermeable Hohlfaser mit selektiver Permeabilität an, die mit mehreren getrennten Hohlabschnitten versehen ist, die sich in Längsrichtung von einem Ende zum anderen erstrecken, wobei diese so ein Durchgangsloch bilden. Ein Verfahren zur Herstellung solcher semipermeabler Mehrfach-Hohlfasern umfaßt das Extrudieren einer Spinnflüssigkeit oder -lösung eines in einem Lösungsmittel gelösten Hochpolymers durch mehrere Ringschlitze, die nebeneinander angeordnet sind, und das Zusammenfügen getrennter Hohlfasern, die auf diese Weise extrudiert sind, in einem verbindbaren bzw. verklebbaren Zustand.

Eine Spindüse zur Herstellung dieser semipermeablen Hohlfaser weist mehrere voneinander unabhängige Öffnungen zur Injektion einer ersten Flüssigkeit (Kernflüssigkeit) und eine entsprechende Anzahl von Ringschlitzen auf, die die einzelnen Öffnungen umgeben, wobei die Ringschlitze miteinander zur Bildung eines kontinuierlichen Schlitzes zur Extrusion einer zweiten Flüssigkeit (Mantel-Spinnflüssigkeit) verbunden sind.

Die Erfindung wird anhand der in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiele näher erläutert. Es zeigen

Fig. 1 im Schnitt und in Perspektive eine Mehrfach-Hohlfaser gemäß der Erfindung,

Fig. 2 im Schnitt und in Perspektive eine andere Mehrfach-Hohlfaser gemäß der Erfindung,

- Fig. 3 im Schnitt eine weitere Mehrfach-Hohlfaser gemäß der Erfindung,
- Fig. 4 im Schnitt eine Spinndüse zur Herstellung der Mehrfach-Hohlfaser gemäß Fig. 1,
- Fig. 5 im Schnitt eine Spinndüse zur Herstellung der Mehrfach-Hohlfaser gemäß Fig. 2,
- Fig. 6 im Schnitt eine andere Spinndüse zur Herstellung einer Mehrfach-Hohlfaser gemäß der Erfindung, die sich von der gemäß den Fig. 1,2 und 3 unterscheidet ,
- Fig. 7 im Schnitt eine weitere Spinndüse zur Herstellung einer anderen Mehrfach-Hohlfaser,
- Fig. 8 im Schnitt eine andere Spinndüse zur Herstellung einer weiteren Mehrfach-Hohlfaser,
- Fig. 9 im Schnitt eine Mehrfach-Hohlfaser, die mittels der Spinndüse gemäß Fig. 7 hergestellt ist,
- Fig. 10 im Schnitt eine Weiterbildung der Spinndüse gemäß Fig. 7,
- Fig. 11 im Schnitt eine Weiterbildung der Spinndüse gemäß Fig. 8,
- Fig. 12 im Längsschnitt die Spinndüse gemäß Fig. 4 zur Darstellung deren allgemeinen Aufbaus,
- Fig. 13 im Längsschnitt eine andere Spinndüse zur Darstellung deren allgemeinen Aufbaus,
- Fig. 14 eine schematische Darstellung eines Verfahrens zum Spinnen einer Mehrfach-Hohlfaser gemäß der Erfindung,
- Fig. 15 vergrößert perspektivisch die Verdopplungsstufe des Verfahrens gemäß Fig. 14.

Die Mehrfach-Hohlfaser gemäß der Erfindung ist in einer solchen Form vorgesehen, in der mehrere getrennte Hohlab-schnitte oder -räume, vorzugsweise 2-4 Hohlräume, von einem Ende zu einem anderen verlaufen, wobei jeweils ein Durchgangsloch gebildet ist. Mit fünf und mehr Hohlräumen wird der Aufbau der Faser unstabil und ist das Spinnen einer solchen

Mehrfach- Hohlfaser nicht einfach. Darüber hinaus sind die Nachbehandlungen der Membran in den folgenden Verfahren schwer gleichförmig durchzuführen. Jeder Hohlabschnitt in der Mehrfach-Hohlfaser ist vorzugsweise in runder Form vorgesehen. Weiter sind für höheren Wirkungsgrad bei der selektiven Trennung die Hohlfasern vorzugsweise in einer Anordnung zusammengefügt, bei der nahezu deren gesamte Außenfläche wirksam in Berührung mit einer außerhalb der Hohlfaser strömenden Flüssigkeit gebracht werden kann. Eine solche Ausbildung kann dadurch erreicht werden, daß eine Verdickung der Membranwände in Bereichen vermieden wird, in denen die Hohlfasern zusammengefügt sind. Daher umfaßt zwar die Erfindung eine Mehrfach-Hohlfaser 3 gemäß Fig. 1, bei der getrennte Hohlabschnitte 2 innerhalb der Membranwände 1 einer abgeflachten Faser vorgesehen sind, ist jedoch eine andere Hohlfaser 3, gemäß Fig. 2 beispielsweise, vorzuziehen, bei der die Membranwände 1 die einzelne getrennte Hohlabschnitte 2 umgeben und im wesentlichen gleichförmige Dicke besitzen, wobei sie über einen schmalen Zusammenfügungsbereich einstückig verbunden sind. Die Hohlfaser 3 gemäß Fig. 2 besitzt eine Form, bei der ein Paar von üblichen Hohlfasern Seite an Seite zusammengefügt sind, um so eine einstückige Baueinheit zu bilden, wobei sie ihre ursprüngliche runde Fläche beibehalten.

Eine andere Mehrfach-Hohlfaser gemäß der Erfindung wird durch Zusammenfügen oder Zusammenkleben mehrerer Hohlfaser-Einheiten miteinander zur Bildung einer einstückigen Baueinheit erreicht. Fig. 3 zeigt eine derartige Mehrfach-Hohlfaser 3, die ein Paar von Hohlfaser-Einheiten enthält. Die obige einstückige Baueinheit weist vorzugsweise bis zu 10 Hohlfaser-Einheiten auf, vorzugsweise ein Paar von Hohlfaser-Einheiten. Eine Mehrfach-Hohlfaser mit 11 oder mehr Hohlfaser-Einheiten ist nicht besonders vorteilhaft, da bei dem Zusammenbauvorgang des Dialysators das flüssigkeitsdichte Vergießen des Bündels der Fasern mit einem Ge-

häuse sehr schwierig wird wegen des schweren Eindringens des Vergußmaterials zwischen die zusammengedrückten Fasern. Dies kann Ursache für ein Blutleck sein. Weiter ist es bezüglich der bequemen Handhabung vorzuziehen, daß bis zu sechs Hohlfaser-Einheiten und vorzugsweise ein Paar von Hohlfaser-Einheiten miteinander verbunden oder verklebt sind, um so eine einstückige Baueinheit zu erreichen. Eine solche Baueinheit wird vorzugsweise dadurch erreicht, daß getrennte Hohlfasern längs deren Faserachsen verklebt werden, die jeweils einen genau runden Querschnitt besitzen. Daher werden die einzelnen miteinander verklebten oder verbundenen Fasern nahezu vollständig in Kontakt mit der externen Flüssigkeit gebracht. Die zusammengefügtten Fasern besitzen hohe Dialyse-Wirkung, als ob sie getrennt und unabhängig voneinander verwendet wären. Der verklebte oder verbundene Bereich 4 der einzelnen Hohlfasern ist vorzugsweise nicht zu weit ausgedehnt, da ein solcher Bereich 4 die wirksame Fläche dieser Fasern in Berührung mit der externen Flüssigkeit verringert, wodurch sich eine verringerte Dialyse-Wirkung oder -Leistung ergäbe.

Wie vorstehend erläutert, sind bei der erfindungsgemäßen Mehrfach-Hohlfaser einzelne Hohlabschnitte 2 durch eine zusammengefügte Membranwand getrennt, die die mechanische Festigkeit erhöht. Daher ist selbst dann, wenn die einzelnen Hohlfasern dünnere Wände besitzen, die Mehrfach-Hohlfaser schwerer durch externe mechanische Stöße beschädigbar, wobei erheblichen Biegekräften ohne Brechen widerstanden werden kann. Die Erfinder haben festgestellt, daß Beschädigungen der Mehrfach-Hohlfaser aufgrund eines externen Druckes oder Stoßes und die sich aus Beschädigungen ergebenden Lecks drastisch durch die Verwendung der Mehrfach-Hohlfaser gemäß der Erfindung verringert sind. Eine solche Mehrfach-Hohlfaser entspricht in der Wirkung bzw. Leistung der entsprechenden Anzahl von Hohlfasern herkömmlicher Bauart, wobei die erstere eine mechanische Festig-

keit besitzt, die das zwei- bis vierfache derjenigen der Letzteren beträgt. Wegen der verbesserten mechanischen Festigkeit erlaubt weiter die erfindungsgemäße Mehrfach-Hohlfaser dünnere Membranwände. Gemäß der vorstehend erläuterten Erfindung ist es möglich, sowohl die mechanische Festigkeit, als auch die Dialyse-Leistung bzw. -Wirkung der Hohlfaser zu verbessern.

Ein besonderes Merkmal der Erfindung ist eine einzigartige Spinndüse, die sich von den herkömmlichen unterscheidet, und die zum direkten Spinnen einer Mehrfach-Hohlfaser der vorstehenden Art verwendet werden kann. Diese besondere Spinndüse zeichnet sich durch einen besonderen Aufbau aus, bei dem mehrere voneinander unabhängige Öffnungen zur Injektion einer ersten Flüssigkeit (Kernflüssigkeit) und eine entsprechende Anzahl von ringförmigen Schlitzen vorgesehen sind, die die einzelnen Öffnungen umgeben, wobei diese Ringschlitze miteinander zur Bildung eines kontinuierlichen Schlitzes zur Extrusion einer zweiten Flüssigkeit (Mantel-Spinnflüssigkeit) in Verbindung stehen.

Im Folgenden wird ein Verfahren zum Herstellen einer Mehrfach-Hohlfaser gemäß der Erfindung erläutert.

Zunächst werden zum Herstellen der Mehrfach-Hohlfaser gemäß den Fig. 1 und 2 besondere Spinndüsen gemäß den Darstellungen in Fig. 4 bzw. 5 verwendet. Das übliche Verfahren zum Herstellen der herkömmlichen Hohlfaser ist es, eine Spinnflüssigkeit von einem Ringschlitz zu extrudieren unter Verwendung einer Spinndüse mit einem Rohr in einer Öffnung unter simultanem Injizieren einer Kernflüssigkeit aus dem inneren Rohr. In diesem Fall sind der Ringschlitz und das Innenrohr in konzentrischer Anordnung vorgesehen. Die Spinndüsen gemäß der Fig. 4 und 5 sind mit mehreren getrennten runden Öffnungen vorgesehen, die jeweils durch Kapillare 6 gebildet sind für die Injektion einer Kernflüssigkeit, wobei die

Kapillare 6 von einem Ringraum oder -schlitz 7 umgeben ist für die Extrusion einer Spinnflüssigkeit. Die bei der Erfindung verwendete Spinndüse weist die für die Injektion der Kernflüssigkeit verwendeten Öffnungen 5 in symmetrischer Anordnung oder in einer Reihe auf. Wenn beispielsweise drei Öffnungen 5 verwendet sind, können diese an den drei Ecken eines regelmäßigen bzw. gleichseitigen Dreiecks angeordnet sein, wie in den Fig. 6, 8 und 11 dargestellt. In ähnlicher Weise können, wenn vier Öffnungen vorgesehen sind, diese beispielsweise symmetrisch an den vier Ecken eines Quadrats angeordnet sein.

Zum Spinnen wird das sogenannte Trockenstrahl-Naßspinnen vorzugsweise verwendet. Dieses Verfahren wird im Folgenden mit Bezug auf das herkömmliche Spinnen der Hohlfasern aus einer Zelluloseester-Lösung erläutert. In diesem Fall ist Zelluloseester in einem organischen Lösungsmittel gelöst, und wird als Mantellösung von einem Ringschlitz einer Doppelrohr-Spinndüse extrudiert (oder einer Spinndüse mit einem Rohr in einer Öffnung), wobei simultan eine Kernflüssigkeit von einer inneren Öffnung der Spinndüse injiziert bzw. ausgespritzt wird. Als Beispiel für die Kernflüssigkeit kann eine Salzlösung mit ziemlich hoher Konzentration, ein Lösungsmittel oder ein Quellmittel für Zelluloseester oder eine Lösung verwendet werden, die das eine, das andere oder beide enthält, oder ein flüssiger Kohlenwasserstoff mit mehr als acht Kohlenstoffmolekülen, wie ein monozyklisches Terpen. Zur Durchführung der Erfindung unter Verwendung des vorstehenden Verfahrens wird eine Spinnflüssigkeit wie erwähnt von Ringräumen, die mehrere Öffnungen umgeben, die zum simultanen Injizieren einer Kernflüssigkeit verwendet werden, extrudiert, wobei die Extrudate in vertikaler Richtung über einen bestimmten Abstand laufen, vorzugsweise 50 - 1.000 mm, in einem Gasraum, wie Luft, und dann in ein koagulierendes Bad (beispielsweise in ein Wasserbad) eingeführt werden. Die koagulierten Extrudate unter-

liegen in Wasser einem Ausspülvorgang oder -schritt und werden dann in üblicher Weise auf einer Aufwickelrolle aufgewickelt. Selbstverständlich ist die Erfindung nicht auf das Trockenstrahl-Naßspinnen beschränkt, sondern kann auch bei dem sogenannten Trockenspinnen, Naßspinnen und Schmelzspinnen verwendet werden. Weiter ist der Werkstoff für die Mehrfach-Hohlfaser gemäß der Erfindung nicht auf Zelluloseazetat beschränkt, sondern kann aus einer großen Vielfalt natürlicher und künstlicher polymerer Substanzen gewählt werden. Für das Schmelzspinnen kann nämlich nicht nur die Zellulose-Lösung für das Kupferammoniak-Verfahren und die Viskoselösung verwendet werden, sondern auch die Lösung von Zellulose in Dimethyl-Schwefeloxid enthaltendes Formaldehyd, Lösung von Polymethylmethacrylat in Azeton, wässrige Polyvinylalkohol-Lösung, Celluloseester-Lösung in Dimethyl-Formamid, Dimethylacetamid, Dimethyl-Schwefeloxid, N-Methyl-Pyrrolidon und dergleichen, geschmolzene Polyamide und Polyester. Jegliche hochpolymere Zusammensetzung oder Verbindung kann zum Zubereiten der Ausgangslösung oder der Spinnflüssigkeit verwendet werden. Beispielsweise können Polyacryl nitrile, Acryl nitril - Copolymere, Polyvinylchloride, Vinylchlorid -Copolymere einschließlich Graft- oder Block-Copolymeren usw. verwendet werden.

Wie vorstehend erläutert, muß, um eine wirksame selektive Permeabilität zu erreichen, die Mehrfach-Hohlfaser mit solcher Anordnung gebildet werden, daß sie bei Verwendung zur Trennung von Substanzen in einer Flüssigkeit, die durch die Hohlabschnitte der Membran strömt, in enger Nachbarschaft zur externen Flüssigkeit ist, die außerhalb der Membran in weiten Bereichen strömt. Daher sind die Spinndüsen gemäß den Fig. 5 und 6 vorteilhafter, als die Spinndüse gemäß Fig. 4, da die gebildete Mehrfach-Hohlfaser einen größeren wirksameren Durchlässigkeitsbereich besitzt. Bei dem herkömmlichen Naßspinnverfahren bestimmt die Ausbildung der Spinndüse direkt den Querschnittsaufbau der damit gesponnenen Mehrfach-Hohlfaser. Im Gegensatz dazu wird

bei dem Trockenstrahl-Naßspinnverfahren, bei dem die von einer Spinndüse extrudierte Spinnflüssigkeit durch einen Gasspalt laufen kann, bevor sie in ein koagulierendes Bad eingeführt wird, der extrudierte Spinnfaden leicht in der Form verändert aufgrund der Einwirkung deren Oberflächenspannung, wodurch sich die stabilste Anordnung um eine Kernflüssigkeit ergibt. Daher entspricht der Querschnittsaufbau der Mehrfach-Hohlfaser nicht stets der zu dessen Spinnen verwendeten Anordnung der Spinndüse. Um eine bessere Übereinstimmung zwischen beiden zu erreichen, werden neuartige Spinndüsen angegeben. Die neuartigen Spinndüsen weisen mehrere Öffnungen 5 zum Injizieren einer Kernflüssigkeit und eine entsprechende Anzahl von Ringschlitzten zum Extrudieren einer Spinnflüssigkeit auf. Jeder Ringschlitz 7 umgibt eine dieser Öffnungen 5, wobei sie mittels eines schlitzförmigen Durchtrittes oder mittels mehrerer derartiger schlitzförmiger Durchtritte in symmetrischer Weise verbunden sind, wie das in Fig. 7-11 dargestellt ist. Die Breite solcher schlitzförmiger Durchtritte 9 ist vorzugsweise niedriger als die Hälfte und vorzugsweise niedriger als ein Drittel derjenigen der ringförmigen Schlitz 7. Wenn die Durchtritte 9 mit der Breite der Ringschlitz 7 vergleichbar sind, besitzt die sich ergebende Mehrfach-Hohlfaser 3 einen knochenförmigen Querschnitt, wie das durch Strichlinien in Fig. 9 angedeutet ist. Die Volllinien in Fig. 9 zeigen den Querschnitt der Hohlmembran bzw. der Hohlfaser 3, die unter Verwendung der Spinndüse gemäß Fig. 7 hergestellt ist, wobei zwei Hohlfasern miteinander einstückig verbunden sind mittels einer Verbindungsmembran 1a. Es zeigt sich, daß eine wesentliche Korrespondenz zwischen dem Querschnitt der sich ergebenden Faser und der Ausbildung der verwendeten Spinndüse besteht, da der schlitzförmige Durchtritt 9 in diesem Fall eng genug ist. Weiter ist die Länge 1 des schlitzförmigen Durchtritts 9, wie das in Fig. 7 dargestellt ist, vorzugsweise weniger als die Hälfte und vorteilhaft weniger als ein Drittel des Außendurchmessers der Ringschlitz 7. Wenn ein längerer schlitzförmiger Durchtritt 9 verwendet wird, wird die Spinnflüssigkeit weniger gleich-

förmig um mehrere Hohlabschnitte extrudiert, so daß die sich ergebende Mehrfach-Hohlfaser ungleichförmig ist und nicht mehr einen regelmäßigen Querschnitt besitzt.

Weiter wurde bei dem Spinnverfahren, das die obige Spinn-düse mit mehreren Öffnungen zum Injizieren einer Kern-flüssigkeit verwendet, festgestellt, daß, wenn eine Spinn-düse verwendet wird, bei der der mindestens eine schlitz-förmige Durchtritt 9 einen vergrößerten Teil in mittiger Lage 9a besitzt, wie in den Fig. 10 und 11 dargestellt, die Spinnflüssigkeit sehr stabil und gleichförmig um mehrere Hohlabschnitte 7 extrudiert werden kann, wodurch sich eine Mehrfach-Hohlfaser mit gleichförmigen konzentrischen Hohl-faser-Einheiten ergibt, die miteinander zusammengefügt sind. Der vergrößerte Teil 9a der schlitzförmigen Durchtritte 9 ist vorzugsweise im Querschnitt rund, wobei der bevor-zugte Durchmesser äquivalent oder kleiner als die Breite der Ringschlitzze für die Extrusion der Spinnflüssigkeit ist. Wenn eine derartige Spinn-düse verwendet wird, wird die Mehrfach-Hohlfaser in genauer Übereinstimmung mit der Aus-bildung der verwendeten Spinn-düse erzeugt.

Bezüglich der Spinn-düsen, die zur Durchführung der Erfindung beispielsweise verwendet werden, kann die Spinn-düse 8 gemäß Fig. 4 prinzipiell den allgemeinen Aufbau gemäß Fig. 12 besitzen. Ein Kernflüssigkeits-Injektionsrohr 6 endet in einem Paar von Kapillaren zur Bildung eines Paares von Öffnun-gen 5 für die Injektion einer Kernflüssigkeit, wobei diese Kapillaren von einem engen Spalt durch Wände von Löchern um-geben sind, die in der Bodenplatte 10 hergestellt sind, um so Ringschlitzze 7 zu bilden, wobei die Bodenplatte mittels eines Klemmrings 11 gesichert ist. Das Kernflüssigkeits-Injektionsrohr 6 ist so angeordnet, daß es zentrisch durch ein Spinnflüssigkeits-Gehäuse 12 hindurchtritt, wobei es mit diesem Gehäuse 12 mittels eines weiteren Klemmrings 13 an der Obenseite gesichert ist. Die Spinnflüssigkeit wird über eine Leitung 14 in das Gehäuse 12 gefördert und tritt

dann durch ein Filter 18 und wird dann von den Ringschlitz 7 extrudiert.

Die Erfindung gibt auch ein neuartiges Verfahren an, das für den Fall anwendbar ist, daß mehrere Hohlfasern miteinander verbunden oder verklebt werden zur Bildung einer Mehrfach-Hohlfaser, beispielsweise wie in Fig. 3 dargestellt. Dieses Verfahren ist einzigartig darin, daß eine Lösung von Zelluloseester in einem organischen Lösungsmittel, als Beispiel, von mehreren unabhängigen Ringschlitz 7 extrudiert wird, wobei die Extrudate in einem verbindbaren oder verklebbaren Zustand zusammengefügt werden zur Bildung einer einstückigen Mehrfach-Hohlfaser.

Dieses obige Verfahren wird im Folgenden ausführlich erläutert. Zur Herstellung einer bestimmten Mehrfach-Hohlfaser, wie in Fig. 3 dargestellt, werden einzelne Hohlfasern gesponnen und dann zeitlich richtig in einem verklebbaren oder verbindbaren Zustand zusammengefügt. Bei dem obigen Beispiel, bei dem eine Zelluloseester-Lösung zum Spinnen verwendet wird, ergibt sich der "verklebbare Zustand" wie folgt.

Für den Fall einer Zelluloseester-Mehrfach-Hohlfaser beruht der Schlüsselfaktor des "verklebbaren Zustandes" in der Immersion (im Eintauchen) in ^{ein} koagulierendes Bad. Während oder unmittelbar nach dem Koagulieren werden mehrere Hohlfasern in dem koagulierenden Bad zusammengefügt, wobei sie dann als einstückige Baueinheit verbleiben. Dann werden sie Nachbehandlungen unterworfen, wie Spülen und Trocknen, und schließlich werden sie auf einer Aufwickelrolle aufgewickelt. Auf diese Weise wird eine Mehrfach-Hohlfaser gebildet, die eine vorgegebene Anzahl von Zelluloseester-Hohlfaser-Einheiten aufweist. In diesem Fall kann als koagulierendes Bad Wasser alleine oder eine Mischung aus Wasser mit einem Lösungsmittel oder einem Quellmittel

für Zelluloseester verwendet werden. Bei einem Verfahren, das das Lösungsmittel oder das Quellmittel in dem Bad verwendet, können die Hohlfasern längs der Faserachsen wirk-samer verbunden bzw. verklebt werden. Im übrigen kann das koagulierende Bad mehrstufig sein. Beispielsweise können in einem zweistufigen koagulierenden Bad Hohlfasern in der ersten Stufe des Bades, das eine vergleichsweise große Menge an Lösungsmittel oder Quellmittel für ein zu deren Herstellung verwendetes Polymer enthält, zusammengefügt werden, wobei die zusammengefügt Fasern dann in die zweite Stufe des Bades übergehen, das eine geringere Menge eines solchen Lösungsmittels oder Quellmittels enthält.

Das obige Verfahren zum Zusammenfügen der Hohlfasern in einem koagulierenden Bad ist nicht auf Zelluloseester-Fasern beschränkt, sondern auch auf andere Arten von Hohlfasern, in_soweit sie von einer Spinnlösung oder einer Spinnflüssigkeit gesponnen werden, anwendbar. Weiter kann für das Hydro-lisieren der obigen Zelluloseester-Hohlfasern zum Regene-rieren der Zellulose-Hohlfasern eine einstückige Mehrfach-Zelluloseester-Hohlfaser so wie sie ist hydrolisiert werden. Weiter können, um regenerierte Zellulose-Mehrfach-Hohlfasern mittels Hydrolyse zu erhalten, mehrere Zelluloseester-Hohl-fasern im zusammengefügt Zustand hydrolisiert werden, oder können einzeln hydrolisiert werden, wobei dann die sich er-gebenden hydrophilen Fasern, die mit Wasser gequollen sind, zusammengefügt werden. Im übrigen kann die Erfindung auch durch Hydrolisieren der getrennten Zelluloseester-Hohlfasern an zumindest deren Außenflächen durchgeführt werden, wobei sie dann in ein Bad eingebracht werden, das einen bekannten Zellulose-Plastifizierer enthält, wie Glyzerin, 1,3-Butandiol oder Propylen_glycol, um sie darin zusammenzufügen.

Wie vorstehend erläutert, kann die Mehrfach-Hohlfaser gemäß der Erfindung, die mehrere Hohlfaser-Einheiten enthält, die in Längsrichtung längs der Faser miteinander verbunden

oder verklebt sind, dadurch hergestellt werden, daß getrennte Hohlfasern gesponnen werden und diese in einem verklebbaren Zustand zusammengefügt werden. Als Ergebnis sind die einzelnen Hohlfaser-Komponenten ursprünglich unabhängig voneinander und werden dann in Längsrichtung nebeneinander verklebt bzw. verbunden mit sehr idealer Berührung, bei der der Verbindungsbereich bzw. Verklebungsbereich in der Breite begrenzt ist, und wobei der größte Teil der Faseroberfläche offen bleibt. Weiter werden bei einem anderen Verklebungsverfahren gemäß der Erfindung mehrere Hohlfasern, die getrennt gesponnen sind, kontinuierlich miteinander kombiniert und behandelt in einem Bad, das ein Lösungsmittel oder ein Quellmittel für die polymere Substanz enthält, die zur Herstellung solcher Hohlfasern verwendet ist. Beispielsweise können in dem Fall, in dem Zelluloseacetat als das polymere Membramaterial verwendet wird, mehrere Zelluloseacetat-Hohlfasern kontinuierlich miteinander kombiniert werden und behandelt werden in einem Bad, das Azeton, α -Pyrrolidon, Formaldehyd usw. enthält, wobei sie, wie vorstehend erläutert, zusammengefügt werden. Oder sie können zuerst zusammengefügt werden und dann in Berührung mit einer wässrigen Lösung gebracht werden, die ein Lösungsmittel oder ein Quellmittel aufweist, wie das vorstehend erläutert ist. Um eine solche Berührung zu erreichen, können die Hohlfasern in einem Bad oder in anderer Weise, beispielsweise mittels eines bekannten Verfahrens behandelt werden, um die Hohlfasern in Berührung mit einer Lösung zu bringen, das weit verbreitet ist. Beispielsweise kann ein übliches Verfahren zum Ölen von Fasern verwendet werden. So zusammengefügte Hohlfasern werden behandelt und abschließend getrocknet zum Erreichen einer Mehrfach-Hohlfaser, die eine vorgegebene Anzahl von Hohlfasern aufweist, die in Längsrichtung wirksam miteinander verbunden bzw. miteinander verklebt sind.

Der Querschnitt der einzelnen Mehrfach-Hohlfasern der vor-

stehend beschriebenen Art kann in unterschiedlicher Weise ausgebildet und verändert werden, und die zu deren Herstellung verwendete Spinn Düse kann ebenfalls geändert oder neu gebildet werden. Beispielsweise kann eine modifizierte Spinn Düse gemäß Fig.13 zum Spinnen eines Paares getrennter Hohlfasern verwendet werden, die, wie vorstehend erläutert, dann zusammengefügt werden.

Die Erfindung ergibt sich deutlich aus den folgenden besonderen Beispielen und Vergleichsbeispielen.

Besonderes Beispiel 1:

Eine Spinnflüssigkeit mit 26 Teilen Zelluloseacetat (Typ E-400-25 von Eastman Kodak), 44 Teilen Azeton und 30 Teilen Formamid wurde von Ringschlitzten einer Spinn Düse bei simultaner Injektion von d-Limonen als Kernflüssigkeit extrudiert zum Spinnen einer Mehrfach-Hohlfaser mittels des Trockenstrahl-Naßspinnverfahrens. Die verwendete Spinn Düse war von der in Fig. 7 dargestellten Bauart mit einem Paar von Öffnungen zur Injektion der Kernflüssigkeit. Die Kapillargröße der Kernflüssigkeit-Injektionsöffnungen 5 betrug 0,5 mm und die Ringschlitzte für die Spinnflüssigkeit besaßen einen Außendurchmesser von 2,0 und einen Innendurchmesser von 1,5 mm, wobei der Verbindungsschlitz 9 0,2 mm breit war. Die Spinnflüssigkeit wurde mit einem Durchsatz von 11 ml/min extrudiert, während die Kernflüssigkeit mit einem Durchsatz von 13 ml/min injiziert wurde. Der von der Spinn Düse extrudierte Faden lief 15 cm nach unten in Luft vor dem Eintritt in ein Wasserbad, in dem er koagulierte, anschließend mit Wasser gespült wurde und dann auf einer Aufwickelrolle aufgewickelt wurde. Die Spinn geschwindigkeit betrug 100 m/min.

Die gemäß diesem Beispiel hergestellte Zelluloseacetat-Hohlfaser besaß einen Querschnitt wie in Fig. 9 dargestellt, wobei ein Paar hohler Kerne vorgesehen waren, die von Ende zu Ende verliefen und so getrennte Durchgangslöcher bildeten.

Es zeigte sich hohe mechanische Festigkeit mit Widerstandsfähigkeit gegenüber Biegekräften, wobei sich eine bequemere Handhabung vorhersagen ließ.

Besonderes Beispiel 2:

Die gleiche Spinnflüssigkeit wie im Beispiel 1 wurde gesponnen. Die Spinndüse besaß den gleichen Aufbau wie in Fig. 11. Insbesondere hatte sie drei Öffnungen 5 zur Injektion der Kernflüssigkeit, wobei die schlitzförmigen Durchtritte 9, die die drei Ringschlitze für die Spinnflüssigkeit verbanden, ein vergrößertes Teil 9a mit 0,4 mm Durchmesser in der Mitte besaßen. Die Spinnflüssigkeit wurde von den Ringschlitzen mit einem Durchsatz von 24 ml/min extrudiert, während Formamid als Kernflüssigkeit mit einem Durchsatz von 30 ml/min injiziert wurde. Bei diesem Beispiel wurde eine Mehrfach-Hohlfaser mit drei im wesentlichen konzentrischen Hohlfasern, die miteinander verbunden sind, hergestellt.

Vergleichsbeispiel:

Die gleiche Spinnflüssigkeit wie in Beispiel 1 wurde zum Spinnen einer Hohlfaser aus einer konzentrischen Doppelrohr-Spinndüse herkömmlicher Art extrudiert zwecks Herstellung einer herkömmlichen Hohlfaser. Die Spinnflüssigkeit wurde mit einem Durchsatz von 5,5 ml/min extrudiert und die Kernflüssigkeit wurde mit einem Durchsatz von 6,5 ml/min injiziert, wobei die Hohlfaser mit einer Geschwindigkeit von 100 m/min auf einer Aufwickelrolle aufgewickelt wurde. Eine Hohlfaser mit einem runden Querschnitt wurde auf diese Weise erreicht. Die Hohlfaser wurde mit der Mehrfach-Hohlfaser gemäß den Beispielen 1 und 2 bezüglich der mechanischen Festigkeit verglichen. Die Ergebnisse waren wie folgt:

	<u>Bruchfestigkeit (g/Faser)</u>
Beispiel 1	360
Beispiel 2	520
Vergleichsbeispiel	150

Es wurde festgestellt, daß die Mehrfach-Hohlfaser gemäß den Beispielen 1 und 2 einen bemerkenswerten Widerstand gegenüber Biegekräften besitzt, während die Faser des Vergleichsbeispiels einen viel geringeren Widerstand gegenüber diesen Kräften besitzt und daher leicht beschädigbar ist.

Besonderes Beispiel 3:

Das gleiche Spinnverfahren wie im Beispiel 1 wurde für eine Lösung aus Polymethylmethacrylat in Azeton als Spinnflüssigkeit durchgeführt. Eine Mehrfach-Hohlfaser mit einem Paar von getrennten Hohlabschnitten wurde auf diese Weise erhalten.

Besonderes Beispiel 4:

Die Zelluloseacetat-Mehrfach-Hohlfasern gemäß den Beispielen 1 und 2 wurden unter Spannung in eine wässrige Lösung mit 20 % Na_2CO_3 und 1 % NaOH zur Hydrolyse für 45 Min. eingetaucht. Die Membranen wurden auf diese Weise deacetyliert, wodurch sich zwei Arten von Zellulose-Mehrfach-Hohlfasern ergaben mit zwei bzw. drei Hohlabschnitten.

Besonderes Beispiel 5:

Das gleiche Spinnverfahren wie im Beispiel 2 wurde bei einer Lösung aus Polyvinylchlorid in Tetrahydrofuran als Spinnflüssigkeit und Dimethyl-Schwefeloxid als Kernflüssigkeit angewendet. Eine Mehrfach-Hohlfaser mit drei getrennten Hohlabschnitten wurde auf diese Weise erhalten.

Besonderes Beispiel 6:

Eine Spinnflüssigkeit mit 26 Teilen Zelluloseacetat (vom Typ E-400-25 der Firma Eastman Kodak), 44 Teilen Azeton und 30 Teilen Formamid wurde von zwei unabhängigen Ringschlitzten einer Spinn Düse mit einem Rohr in einer Öffnung extrudiert unter simultanem Injizieren von d-Limonen als Kernflüssigkeit zum Spinnen einer Mehrfach-Hohlfaser mittels des Trockenstrahl-

Naßspinnverfahrens. Ein Paar von Hohlfasern, die extrudiert wurden, wurde 15 cm in Luft nach unten geführt zur Einführung in ein koagulierendes Wasserbad, in dem sie anschließend zusammengefügt wurden, mit Wasser gespült wurden und dann auf eine Aufwickelrolle aufgewickelt wurden. Fig. 14 zeigt das vorstehende Spinnverfahren unter Darstellung des Wasserbads für die Koagulation. In Fig. 14 sind dargestellt Kernflüssigkeitsrohre 20, Spinnflüssigkeitsrohre 21, Doppelrohr-Spinn Düsen 8 herkömmlicher Art, Umlenkführungsstäbe 22, ein koagulierendes Bad 23, ein Y-förmiges Rahmengestell 24 (creel) und ein Spülbad 25. Fig. 15 zeigt das zusammengefügte Verhalten der Fasern in vergrößerter Darstellung. Die bei diesem Ausführungsbeispiel hergestellten Zelluloseacetat-Mehrfach-Hohlfaser war aus einem Paar von wirksam miteinander verbunden oder verklebten Hohlfasern gebildet, so daß sie hohe mechanische Festigkeit und Widerstandsfähigkeit gegenüber Biegekräften besaß und sehr gut handhabbar sein sollte.

Besonderes Beispiel 7:

Eine Mehrfach-Hohlfaser wurde mit der gleichen Spinnflüssigkeit und Kernflüssigkeit wie bei dem Beispiel 6 gesponnen. Einziger Unterschied gegenüber dem Beispiel 6 war, daß eine Mischung von Wasser und Azeton (75:25) als Koagulationsbad verwendet wurde, und daß drei Hohlfasern statt zwei zusammengefügt wurden. Bei diesem Beispiel wurde daher eine Mehrfach-Hohlmembran gebildet, bei der drei Hohlfasern wirksam Seite an Seite miteinander zu einer einstückigen Baueinheit zusammengeklebt oder miteinander verbunden wurden.

Besonderes Beispiel 8:

Die Mehrfach-Hohlfaser, die gemäß Beispiel 6 hergestellt worden ist, wurde verwendet, bei der ein Paar von Zelluloseacetat-Hohlfasern wirksam miteinander verklebt worden sind zu einer einstückigen Baueinheit. Diese wurde unter Beibehalten

fester Längen in eine wässrige Lösung aus 10 % Na_2CO_3 und 1 % NaOH bei 30 °C für 20 min zwecks Hydrolyse eingetaucht. Die Membran war dadurch im wesentlichen hydrolysiert zur Regeneration der Zellulosemembran. Keine Formänderung wurde nach der Hydrolyse beobachtet, und eine Mehrfach-Hohlfaser, bei der ein Paar von Zellulose-Hohlfasern wirksam miteinander verklebt oder verbunden sind, wurde erhalten.

Besonderes Beispiel 9:

Eine Spinnflüssigkeit mit 28 Teilen Zelluloseacetat (vom Typ E-400-25 der Firma Eastman Kodak), 15 Teile Milchsäure, 15 Teile α -Pyrrolidon und 42 Teile Azeton wurde extrudiert unter simultaner Injektion von Formamid als Kernflüssigkeit zum Spinnen eines Paares von Zelluloseacetat-Hohlfasern, die durch Hindurchführen durch ein Rahmengestell in einem Koagulationsbad zusammengefügt wurden. Die zusammengefügt Hohlfasern wurden durch ein hydrolisierendes Bad mit 10 % Na_2CO_3 und 3 % NaOH bei 30 °C geführt, wo die Fasern zwischen einem Rollenpaar gestreckt wurden. Auf diese Weise wurde eine regenerierte Zellulose-Mehrfach-Hohlfaser erhalten, die ein Paar Hohlfaser-Einheiten enthielt, die wirksam miteinander, Seite an Seite als einstückige Baueinheit verbunden oder verklebt waren.

Besonderes Beispiel 10:

Ein Paar von Zelluloseacetat-Hohlfasern wurde unter Verwendung von Seite an Seite angeordneten Spinndüsen mit einem Rohr in einer Öffnung hergestellt. Die gesponnenen Fäden wurden unabhängig in das koagulierende Wasserbad ohne Verwendung des Rahmengestells eingeführt zur Bildung eines Paares von Fasern, die nicht miteinander in dieser Stufe einstückig verbunden sind. Diese Fasern wurden in ein Bad eingeführt, das mit einer wässrigen Lösung mit 60 % Glyzerin gefüllt war, wo die Fasern durch ein Rahmengestell, wie im Beispiel 9, geführt wurden, um sie unter Strecken miteinander

zu kombinieren bzw. zu verbinden. Die zusammengefügteten Hohlfasern wurden so wie sie waren getrocknet. Auf diese Weise wurde eine Mehrfach-Hohlfaser mit einem Paar von Hohlfasern, die wirksam miteinander verbunden oder verklebt waren, als einstückige Baueinheit wie im Beispiel 9 erhalten. Weiter wurden drei Zelluloseacetat-Hohlfasern in ähnlicher Weise in einem wässerigen Glyzerinbad zusammengefügt, wodurch sich eine Mehrfach-Hohlfaser ergab, die drei Hohlfasern enthielt, die wirksam längs der Faserachsen einstückig waren.

Besonderes Beispiel 11:

Ein Paar von Zelluloseacetat-Hohlfasern wurde getrennt gesponnen, wie in Beispiel 10 beschrieben. Nach Koagulation der Fasern wurden sie zusammengefügt, wobei die zusammengefügteten Fasern durch ein α -Pyrrolidon/Wasser-Bad (50:50) geführt wurden und dann durch ein Spülbad geführt wurden. Die zusammengefügteten Fasern wurden auf eine Aufwickelrolle so wie sie waren aufgewickelt und dann getrocknet. Die sich ergebende Mehrfach-Hohlfaser wies ein Paar von wirksam Seite an Seite miteinander verbundenen oder verklebten Hohlfasern auf. Die Fasern erwiesen sich als nicht aufspaltbar, selbst unter Wirkung erheblicher mechanischer Kräfte.

Besonderes Beispiel 12:

Zelluloseacetat-Hohlfasern wurden gesponnen und zusammengefügt, wie im Beispiel 11. Sie wurden dann mit leichtem Druck an der Oberseite einer Schwammrolle geführt, die langsam angetrieben wurde, wobei deren Unterseite in ein Azeton/Wasser-Bad (50:50) eingetaucht wurde, damit die Gummischicht mit wässriger Azetonlösung vollgesaugt war. Nach Trocknung wies die sich ergebende Mehrfach-Hohlfaser ein Paar aus Hohlfasern auf, die wirksam miteinander verbunden oder verklebt waren.

Besonderes Beispiel 13:

Eine herkömmlich hergestellte Kupferammoniak-Spinnlösung mit Zelluloseanteil 10,0 Gew.-%, Ammoniumanteil 7,0 Gew.-% und Kupferanteil 3,6 Gew.-% und einer Viskosität von 2.000 Poises (1 Poise = 10^{-1} Ns/m²) wurde durch Spinndüsen mit einem Rohr in einer Öffnung (Außendurchmesser 5 mm), die nebeneinander angeordnet waren, mit einem Durchsatz von 20 ml/min extrudiert. Gleichzeitig wurde Tetrachloroäthylen oder d-Limonen durch eine mittige Kernöffnung (1 mm Durchmesser) mit einem Durchsatz von 5 ml/min extrudiert. Diese Mantel/Kern-Verbundfaser durchlief einen Luftspalt mit 150 mm und wurde dann in ein Koagulationsbad eingeführt mit einer wässrigen NaOH-Lösung mit 11 Gew.-%-Konzentration bei 250 (richtig wohl 25 °C) eingeführt, wo die ankommenden Fasern mittels eines Rahmengestells, wie bei dem besonderen Beispiel 6, kombiniert wurden.

Die Fördergeschwindigkeit der Faser durch das Koagulationsbad wurde auf 100 m/min eingestellt. Das Ausmaß der Normalisierung betrug etwa 30 % (im englischen Text: normannrization).

Die so kombinierte koagulierte Hohlfasern aus Fäden wurde auf einem revolvierendem oder drehendem Strang-Rahmen herausgenommen und darauf während zwei Stunden gehalten. Der Strang hing von einem Stab herab und wurde ausreichend mit frischem Wasser mittels einer Dusche gespült. Dann wurde der Strang zur Regeneration in einem verdünnten schwefelsaurem Bad mit 3 Gew.-%-Konzentration behandelt und mit frischem Wasser gespült. Der so behandelte Strang hing von einem sich bewegenden Rahmen herab und wurde durch einen Tunnel Trockner zum Trocknen in heißer Luftatmosphäre bei 130 °C geführt. Der Strang wurde abschließend und mechanisch in die richtige Länge geschnitten für die Wiedergewinnung des enthaltenen Kernflüssigkeits-Lösungsmittels und in einem Ruheraum bei normaler Temperatur während einiger Stunden ge-


halten.

Die so erhaltenen Hohlfasern wiesen kombinierte Form auf, es waren nämlich zwei Hohlfasern in Längsrichtung einstückig, wobei jeder Querschnitt längs der Achse jeder der Hohlfasern im wesentlichen genau konstant war, wie in Fig. 3 dargestellt.

Besonderes Beispiel 14:

Ein Acrylnitril-Copolymer mit 94 % Acrylnitril und 6 % Methylacrylat (Eigenviskosität in Dimethylformamid: 1,6) wurde in 70 %-iger Salpetersäure bei -5°C gelöst. Die Lösung wurde unter Verwendung von Spinndüsen mit einem Rohr in einer Öffnung, die sehr nahe nebeneinander angeordnet waren, gesponnen. Eine 35 %-ige Salpetersäurelösung wurde als Kernflüssigkeit verwendet. Die beiden gesponnenen Verbund-Fäden wurden über einen Luftspalt mit 180 mm in ein 35 %-iges Salpetersäurebad eingeführt, in dem die beiden Fäden mittels eines Rahmengestells kombiniert wurden. Die kombinierten Fäden wurden dann in das nächste Bad eingeführt, das 20 %-ige Salpetersäure enthält. Danach wurden die Fäden durch ^{das} Wasserbad zwecks Waschen hindurchgeführt und dann auf eine Rolle aufgewickelt. Die aufgewickelte Faser auf der Rolle wurde dann in dem Wasserbad zwecks gründlicher Reinigung angeordnet. Nach Trocknung wurden die Fasern auf vorgegebene Länge abgeschnitten. Die erhaltene Hohlfaser war genau die gleiche, wie sie in Fig. 3 dargestellt ist.

Selbstverständlich sind noch zahlreiche weitere Ausführungsformen möglich.

Patentanwalt


27.
Leerseite

31.

Nummer:

30 22 313

Int. Cl.2:

B 01 D 13/04

Anmeldetag:

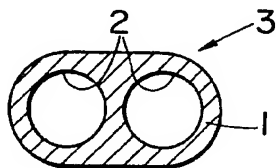
13. Juni 1980

Offenlegungstag:

18. Dezember 1980

Patentanmeldung vom 13.6.1980: NIPPON ZEON CO. LTD.
Semipermeable Mehrfach-Hohlfaser

FIG.1



3022313

FIG.2

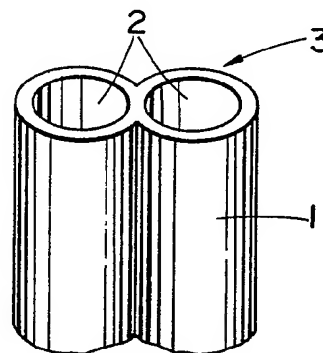
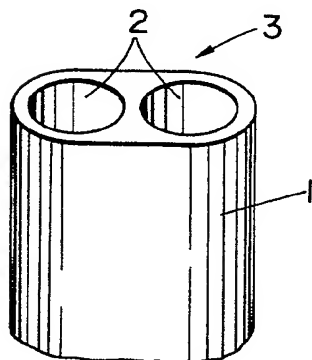
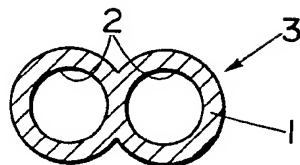


FIG.3

FIG.4

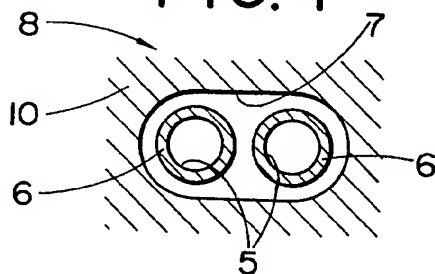
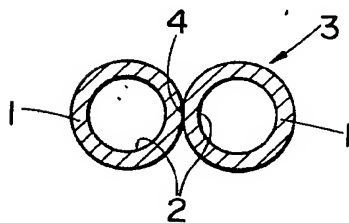
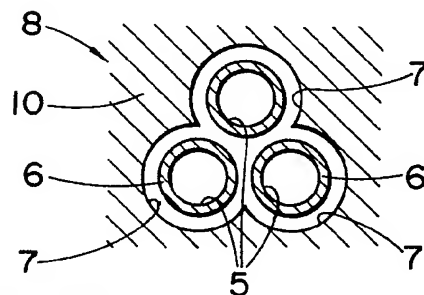
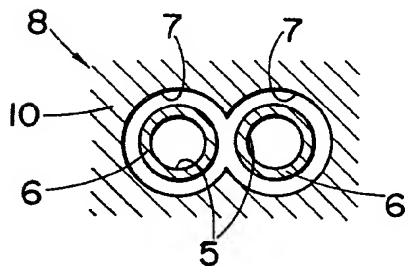


FIG.5

FIG.6



030051/0945

28.

FIG. 7

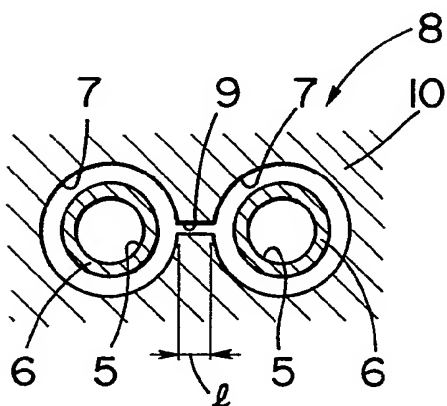


FIG. 8

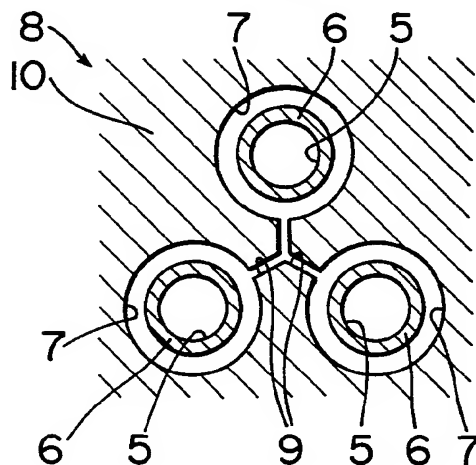


FIG. 9

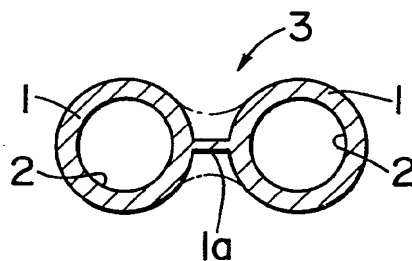


FIG. 10

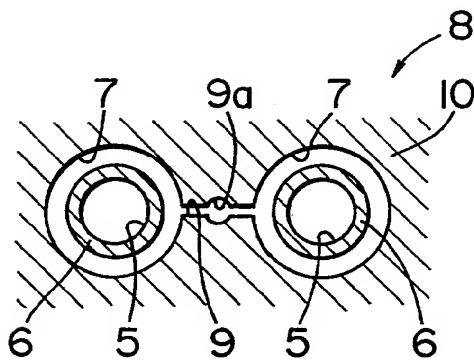
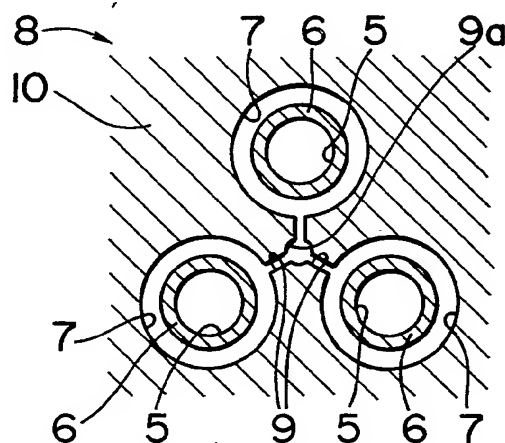


FIG. 11



29.

FIG.12

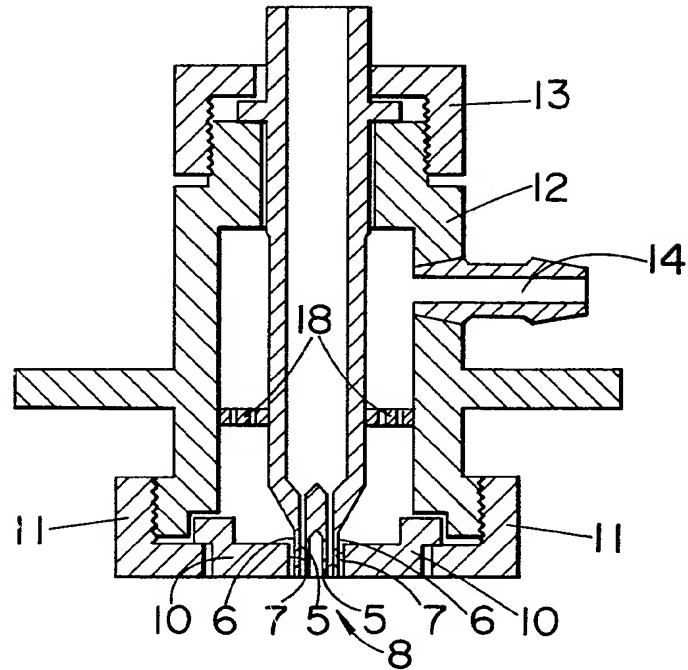
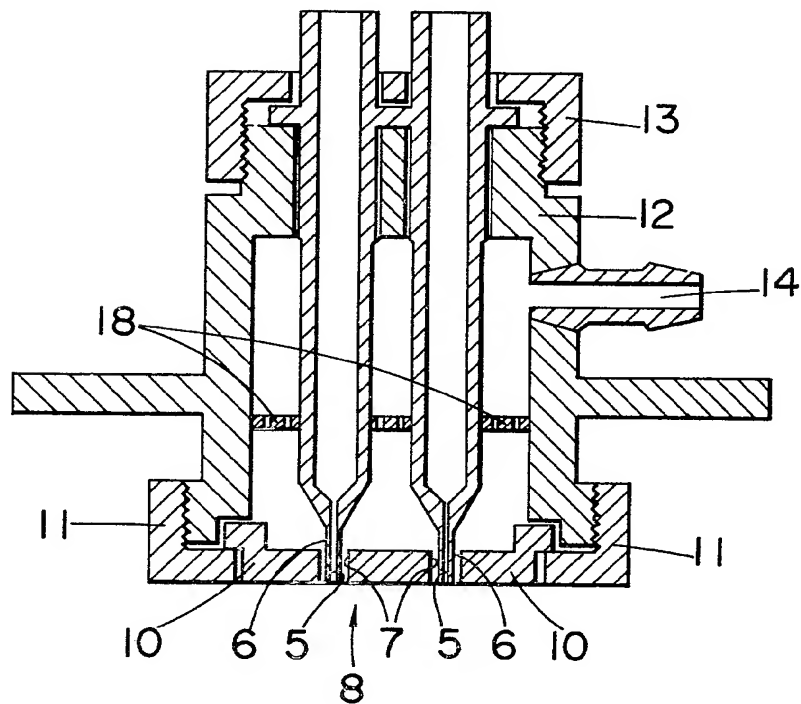


FIG.13



30.

FIG.14

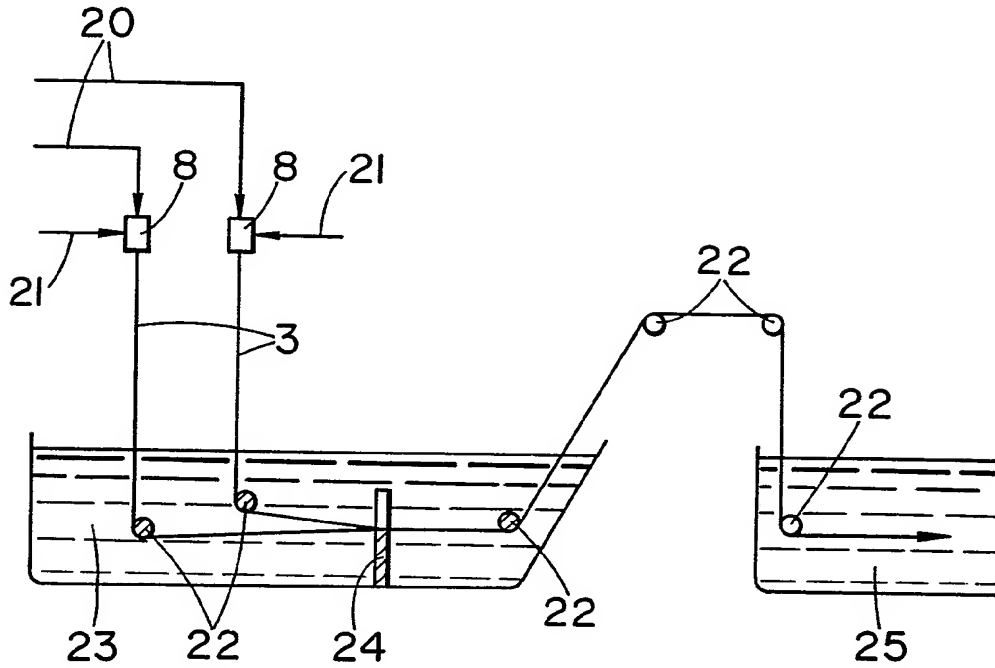


FIG.15

